

## ⑫特許公報(B2)

昭57-15376

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>  
G 03 C 1/82  
C 09 K 3/16

識別記号 庁内整理番号  
106 7124-2H  
6561-4H

②④公告 昭和57年(1982)3月30日

発明の数 1

(全14頁)

1

2

## ⑤④写真材料の帯電防止法

②①特 願 昭51-45458  
②②出 願 昭51(1976)4月23日  
公 開 昭52-129520  
④③昭52(1977)10月31日

⑦②発 明 者 永安浩一  
日野市さくら町1番地小西六写真  
工業株式会社内

⑦②発 明 者 間山正義  
日野市さくら町1番地小西六写真  
工業株式会社内

⑦②発 明 者 寺田定次  
日野市さくら町1番地小西六写真  
工業株式会社内

⑦②発 明 者 石原正雄  
日野市さくら町1番地小西六写真  
工業株式会社内

⑦①出 願 人 小西六写真工業株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2  
号

⑦④代 理 人 弁理士 坂口信昭 外1名

## ⑤⑦特許請求の範囲

1 写真材料の表面に第4級窒素有するモノマ  
ーと少なくとも1個のフッ素原子を有するモノマ  
ーとを共重合成分として含有する共重合体を被着  
せしめたことを特徴とする写真材料の帯電防止法。

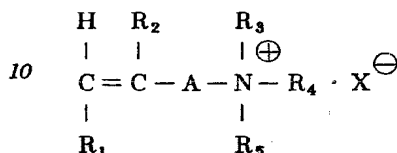
2 写真材料がハロゲン化銀写真感光材料である  
ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の写  
真材料の帯電防止法。

3 第4級窒素有するモノマーと少なくとも1  
個のフッ素原子を有するモノマーとを共重合成分  
として含有する共重合体において、該共重合体に  
対する第4級窒素有するモノマーと少なくとも  
1個のフッ素原子を有するモノマーとの合計モル  
比が50%以上であることを特徴とする特許請求

の範囲第1項または第2項記載の写真材料の帯電  
防止法。

4 第4級窒素有するモノマーが下記一般式(I)  
で表わされる化合物であることを特徴とする特許  
5 請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の写  
真材料の帯電防止法。

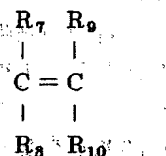
一般式(I)



〔式中、 $\text{R}_1$  は水素原子またはAとともにNアル  
15 キレンマレイミド環を形成するに必要な原子群、  
 $\text{R}_2$  は水素原子または低級アルキル基、Aはアル  
キレン基、アリレン基、アラルキレン基、 $-\text{COOR}_6$ 一  
基、 $-\text{CONHR}_6$ 一基、または $-\text{OCOR}_6$ 一基(た  
だし $\text{R}_6$ はアルキレン基)。  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ はそれ  
20 ぞれアルキル基、アリル基、アリール基または $\text{R}_4$   
および $\text{R}_5$ はAとともに複素環を形成するに必要な  
原子群、Xはアニオンを示す。〕

5 少なくとも1個のフッ素原子を有するモノマ  
ーが下記一般式(II)で示される化合物であるこ  
とを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、  
第3項または第4項記載の写真材料の帯電防止法。

一般式(II)



〔式中、 $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  はそれぞれ水素原  
子、フッ素原子、低級アルキル基、 $-(\text{CF}_2)_n\text{F}$   
基( $n=1\sim 8$ )、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ 基( $n=2\sim 8$ )、 $-\text{O}$   
( $\text{CF}_2$ ) $n\text{H}$ 基( $n=2\sim 8$ )、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{H}$ 基( $n$

3

$= 2 \sim 8$  )、 $-O(CF_2)_nOC_6F_5$  基 ( $n = 2 \sim 3$  )、 $-COOCH_2(CF_2)_nH$  基 ( $n = 2 \sim 8$  )、 $-COO(CH_2)_mN_{11}S^2O_2(CF_2)_nF$  基 ( $m = 2 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 8$ 、 $R_{11}$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基)、 $-COO(CH_2)_mNR_{12}CO(CF_2)_nF$  基 ( $m = 2 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 8$ 、 $R_{12}$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基)、 $-COO(CH_2)_mNR_{13}CO(CF_2)_nH$  基 ( $m = 2 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 8$ 、 $R_{13}$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基)、  
 $-OCO(CF_2)_nH$  基 ( $n = 1 \sim 8$  )、  
 $-OCO(CF_2)_nF$  基 ( $n = 1 \sim 8$  )、  
 $CF_3$   
 $|$   
 $-COOCH_2(CF_2CF)_nH$  基 ( $n = 1 \sim 4$  )、  
 $CF_3$   
 $|$   
 $-OCO(CF_2CF)_nH$  基 ( $n = 1 \sim 4$  )

を表わす。ただし  $R_7 \sim R_{10}$  は同一または異なる基であつてもよいが、少なくとも 1 つはフッ素原子を含む基である。]

#### 発明の詳細な説明

本発明は写真材料の帯電を防止する方法、とくにハロゲン化銀写真感光材料の帯電を防止する方法に関する。さらに詳しくは、写真材料、とくにハロゲン化銀写真感光材料の写真特性に悪影響を与えることなく、しかも高湿度の環境下において白化現象や他の物質との接着や転写現象を起こすことなく、スタチックマーク故障等の帯電故障を防止する写真材料の帯電防止法に関する。

写真材料に用いられるプラスチックフィルムは摩擦や剝離などにより帯電し易く、塵埃の吸引、電撃、引火などの各種の障害を起すことが知られている。例えばプラスチックフィルムを支持体として用いるハロゲン化銀写真感光材料においては、その製造に際しての種々の工程、すなわち巻き取り、巻き返し、感光層をはじめとする各種の被膜層の塗布、および乾燥時における搬送などの工程中に他の物質との間で摩擦や剝離をうけることによつて帯電し、これが放電する際に感光層を塗布された写真感光材料が感光し、現像後スタチックマークと呼ばれる不規則な静電気による感光むらを生じる。さらに、製造された写真感光材料を使用したり処理したりする際にも、静電気が帯電すると、同様にスタチックマーク故障を生じたり、

4

塵埃などの付着に起因する種々の障害を生じる。このスタチックマークは、感光材料が高感度である程その発生が著しいが、最近における感光材料の高感度化に加えて、高速自動処理化による苛酷な機械的取り扱いを受ける機会の多くなつたことによつてさらに多発する傾向がみられる。

ハロゲン化銀写真感光材料の帯電を防止するために、従来種々の物質が使用されている。たとえばコロイド状シリカまたは微粒子状ポリメチルメ

10 タアクリレート等からなる所謂マツト剤を表面層中に含有せしめ、物理的に他物質に対する接触を減少させて帯電を防止することが行なわれている。

また、吸湿性の物質または導電性物質を用いて支持体表面を処理し、あるいはハロゲン化銀写真感光材料の構成層、とくにその表面層中にこれらの物質を含有せしめることによつてハロゲン化銀写真感光材料に導電性を付与し静電気を蓄積し難くする手段がとられている。しかしながら、これらの物質の多くは高感度のハロゲン化銀写真感光材料

20 料に対しては、とくに低湿度において満足すべきものが少ないだけでなく、帯電防止効果の経時による低下や、高湿時にハロゲン化銀写真感光材料相互間の接着故障を生ずることがあるため、ハロゲン化銀写真感光材料への適用性が必ずしも充分であるとはいえないものが多い。とくに、写真材料の帯電防止法としてカチオン性ポリマーを被着せしめる方法は、この被着層が水分の影響を受け易く、白化現象を起こす欠点があるばかりでなく他の物質と接合した場合に接着したり、転写したりする現象を起こし易い欠点がみられ、さらに正に帯電し易いため相対湿度が低い領域では表面比抵抗が増大する傾向とあいまつて十分な帯電防止効果を維持することができない等の欠点がみられる。また他にも帯電防止剤として知られている化合物はかなりあるが、ハロゲン化銀写真感光材料に適用する場合にはそれらがハロゲン化銀写真感光材料の感光度、階調性、カブリ、保存性などの写真特性になんらの悪影響も与えないことが必須条件であるために、ハロゲン化銀写真感光材料に適用しうるすぐれた帯電防止剤を見出すことは非常に困難なことである。

本発明者は、写真材料に対してなんらの悪影響をも及ぼさない、すぐれた帯電防止剤について鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至つた。

5

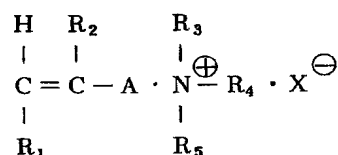
すなわち、本発明の目的とする処は、写真材料の写真特性に悪影響を与えることなく帯電防止することができる写真材料の帯電防止法を提供するにある。

また、本発明の他の目的は、高湿度の環境下においても白化現象を起こすことなく、且つ相接する他の面と接着したり転写したりする虞れがない写真材料の帯電防止法を提供することである。

本発明の上記目的および以下に述べるその他の目的は、写真材料の表面に第4級窒素有するモノマーと少なくとも1個のフツ素原子を有するモノマーを共重合成分として含んでなる共重合体を被着せしめることによつて達成される。

本発明に用いられる第4級窒素有するモノマーとしては、好ましくは下記一般式〔I〕で示される化合物が挙げられる。

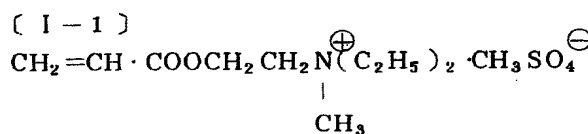
一般式〔I〕



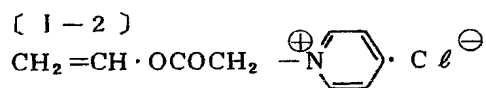
〔式中、 $\text{R}_1$  は水素原子またはAとともにNアルキレンマレイミド環を形成するに必要な原子群、 $\text{R}_2$  は水素原子または低級アルキル基、Aはアルキレン基、アリレン基、アラルキレン基、 $-\text{COOR}_6$  基、 $-\text{CONHR}_6$  基または $-\text{OCOR}_6$  基（ただし $\text{R}_6$ はアルキレン基）、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ はそれぞれアルキル基、アリル基、アリール基または $\text{R}_4$  および $\text{R}_5$  はAとともに複素環を形成するに必要な原子群、Xはアニオンを示す。〕

次に本発明において好ましく用いられる第4級窒素有するモノマーの代表的具体例を挙げる。

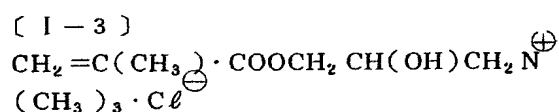
〔I-1〕



〔I-2〕

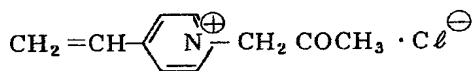


〔I-3〕

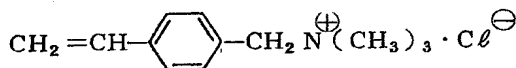


6

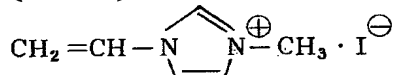
〔I-4〕



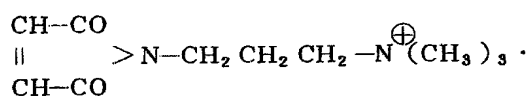
〔I-5〕



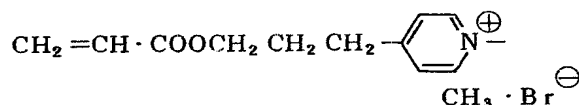
〔I-6〕



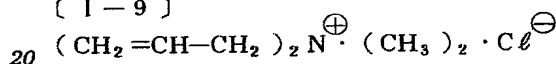
〔I-7〕



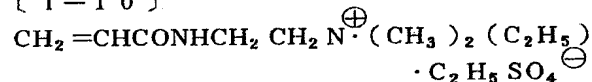
〔I-8〕



〔I-9〕

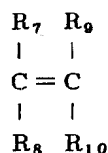


〔I-10〕



本発明に用いられる少なくとも1個のフツ素原子を有するモノマーとしては、好ましくは下記一般式〔II〕で示される化合物が挙げられる。

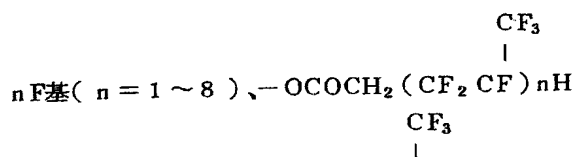
一般式〔II〕



〔式中、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$  はそれぞれ水素原子、フツ素原子、低級アルキル基、 $-(\text{CF}_2)_n \text{F}$ 基（ $n=1\sim 8$ ）、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_n \text{F}$ 基（ $n=2\sim 8$ ）、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_n \text{H}$ 基（ $n=2\sim 8$ ）、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_n \text{OC}_6\text{F}_5$ 基（ $n=2\sim 3$ ）、 $-\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_n \text{H}$ 基（ $n=2\sim 8$ ）、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_m \text{NR}_{11} \text{SO}_2(\text{CF}_2)_n \text{F}$ 基（ $m=2\sim 3$ 、 $n=1\sim 8$ 、 $\text{R}_{11}$ は炭素数1~4のアルキル基）、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_m \text{NR}_{12} \text{CO}(\text{CF}_2)_n \text{F}$ 基（ $m=2\sim 3$ 、 $n=1\sim 8$ 、 $\text{R}_{12}$ は炭素数1~4のアルキル基）、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_m \text{NR}_{13} \text{CO}$

7

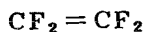
(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H 基 (m=2~3, n=1~8, R<sub>13</sub> は炭素数1~4のアルキル基)、-OCO(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H 基 (n=1~8)、-OCO(CF<sub>2</sub>)



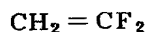
基 (n=1~4)、-OCO(CF<sub>2</sub>CF)nH基 (n=1~4)を表わす。ただし R<sub>7</sub>~R<sub>10</sub> は同一または異なる基であつてもよいが、少なくとも1つはフッ素原子を含む基である。]

次に本発明において好ましく用いられる少なくとも1個のフッ素原子を有するモノマーの具体的代表例を挙げる。

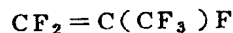
[ II-1 ]



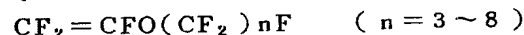
[ II-2 ]



[ II-3 ]



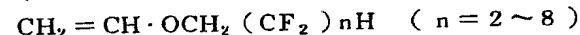
[ II-4 ]



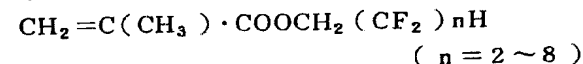
[ II-5 ]



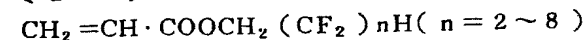
[ II-6 ]



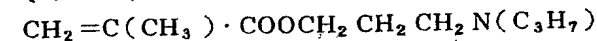
[ II-7 ]



[ II-8 ]



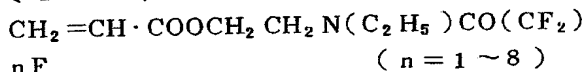
[ II-9 ]



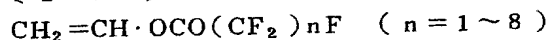
8



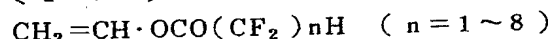
[ II-10 ]



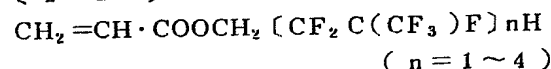
[ II-11 ]



[ II-12 ]



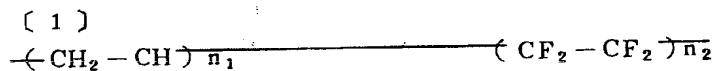
[ II-13 ]



本発明に用いられる共重合体、すなわち第4級窒素を含有するモノマーと少なくとも1個のフッ素原子を有するモノマーを共重成分として含んでなる共重合体は、他の共重成分を含有してもよい。この場合、この共重合体に対して第4級窒素を含有するモノマーと少なくとも1個のフッ素原子を有するモノマーとの合計モル比が50%以上であることが好ましく、より望ましくは、前者の第4級窒素を含有するモノマーが90~40モル%、後者の少なくとも1個のフッ素原子を有するモノマーが60~10モル%、そしてその他の共重成分が50~0モル%である。ただし、共重合の形態は特に限定されない。

本発明に用いられる共重合体における上記他の共重成分としての代表的モノマーには、例えばスチレン、メタスチレン、塩化ビニリデン、イソブチレン、アクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、ジエチルアミノエチルメタクリレート、4-ビニルピリジン、2-メチル-N-ビニルイミダゾール、アクリロニトリル等が含まれる。

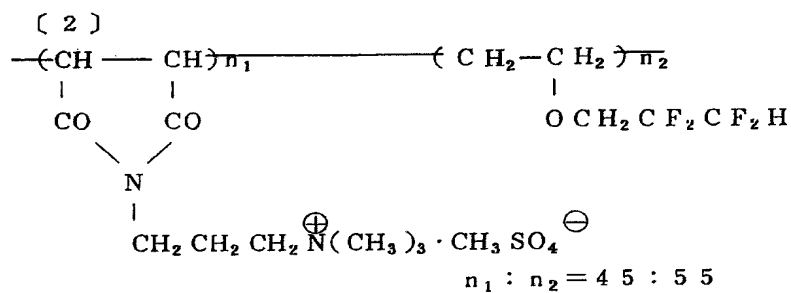
次に本発明に用いられる共重合体の代表的具体例を挙げると下記のものが含まれる。



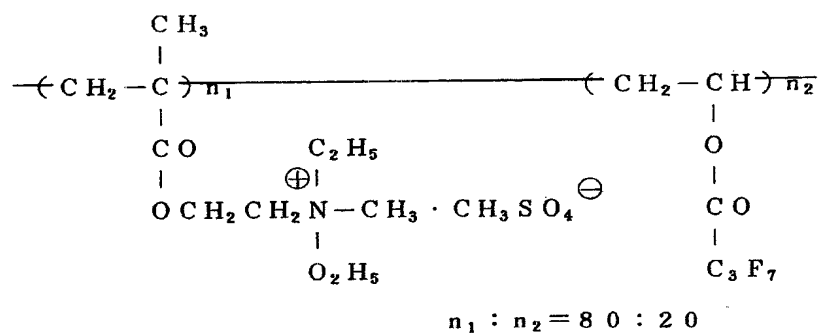
$$n_1 : n_2 = 60 : 40$$

9

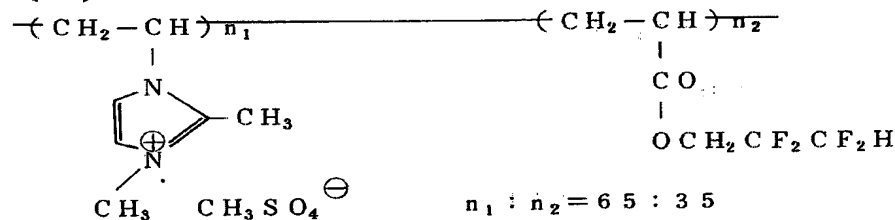
10



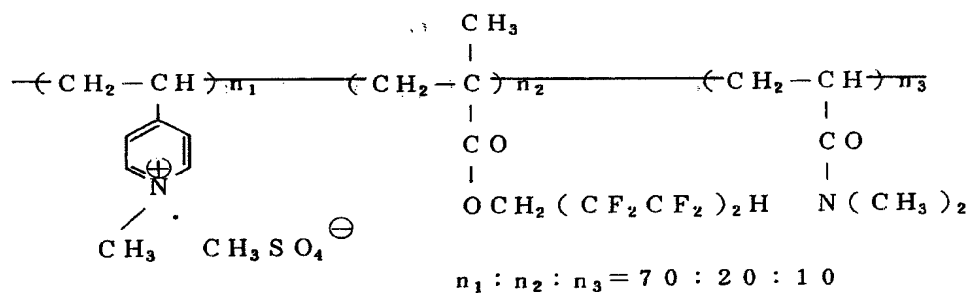
[ 3 ]



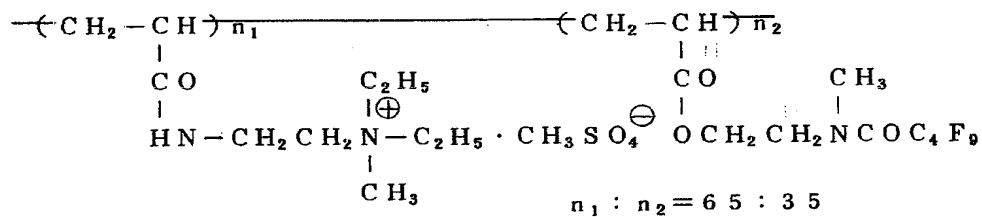
[ 4 ]



[ 5 ]

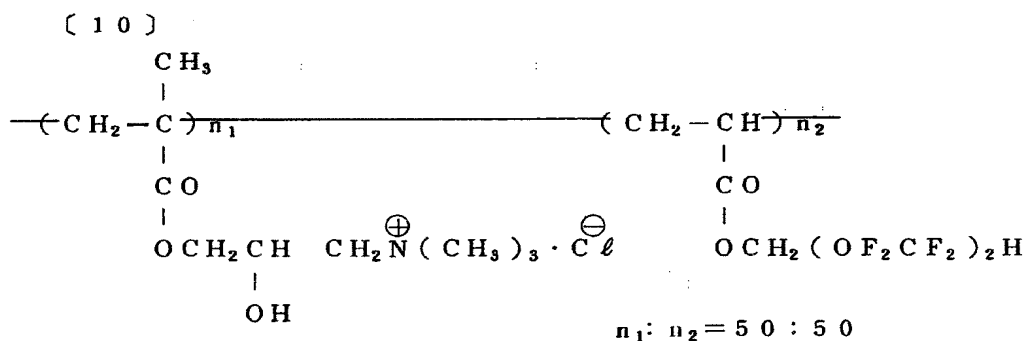
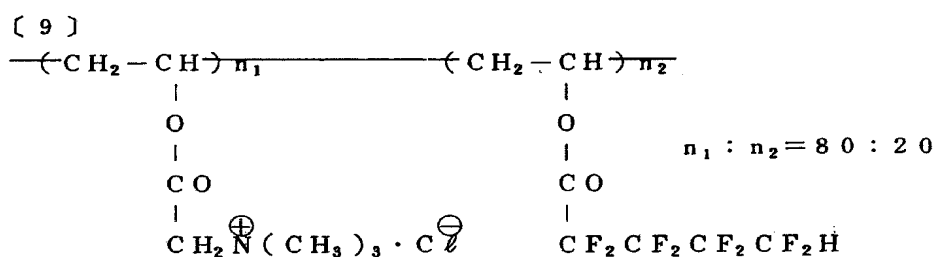
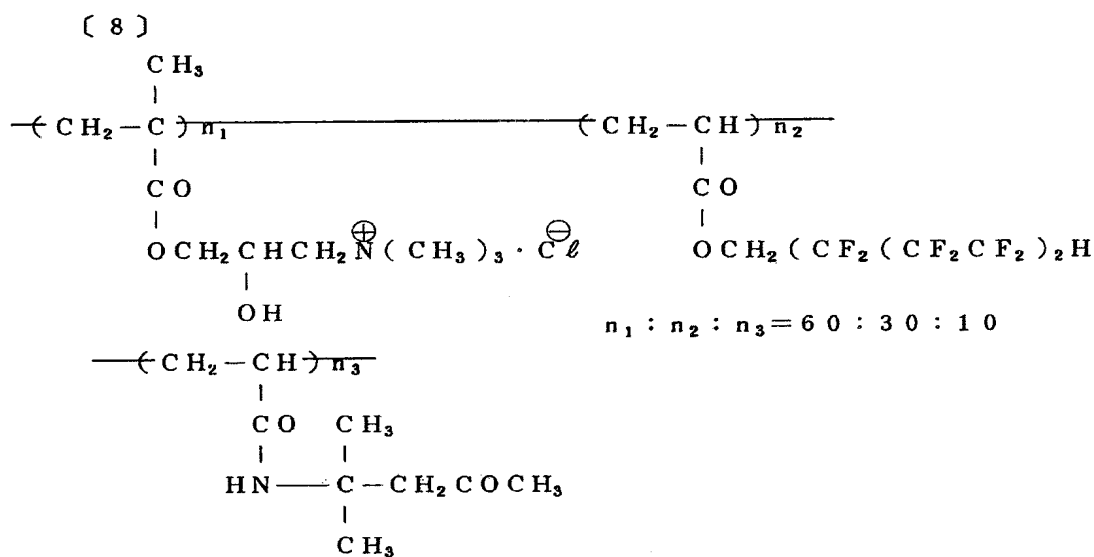
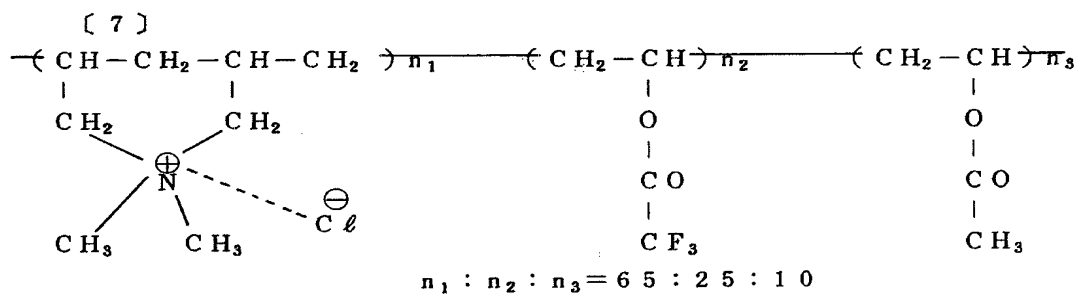


[ 6 ]



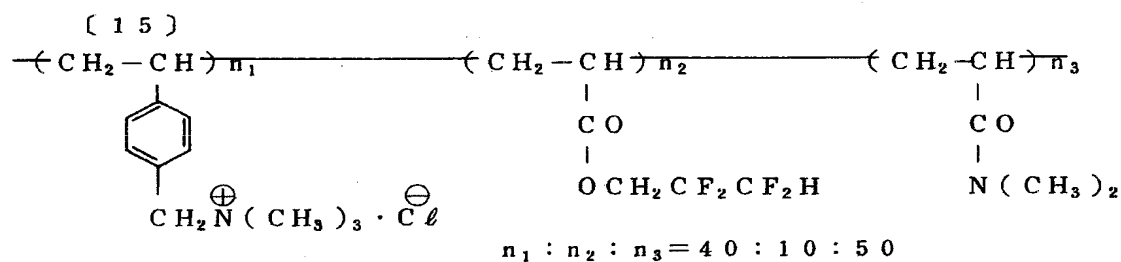
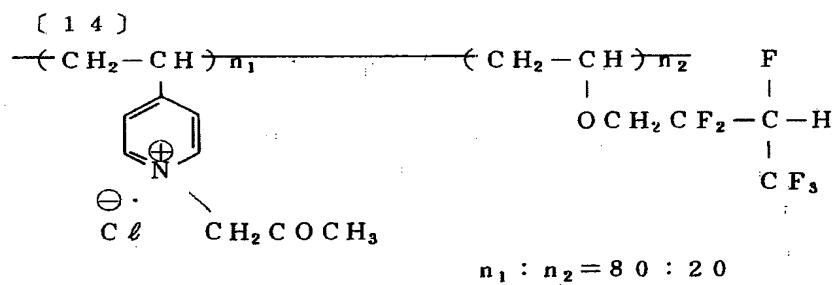
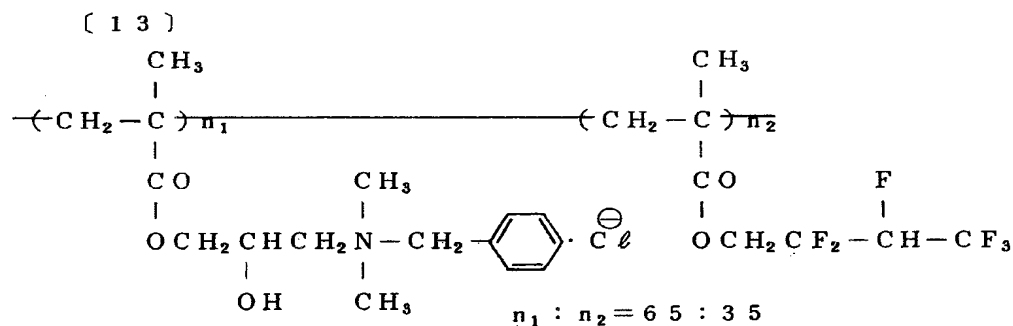
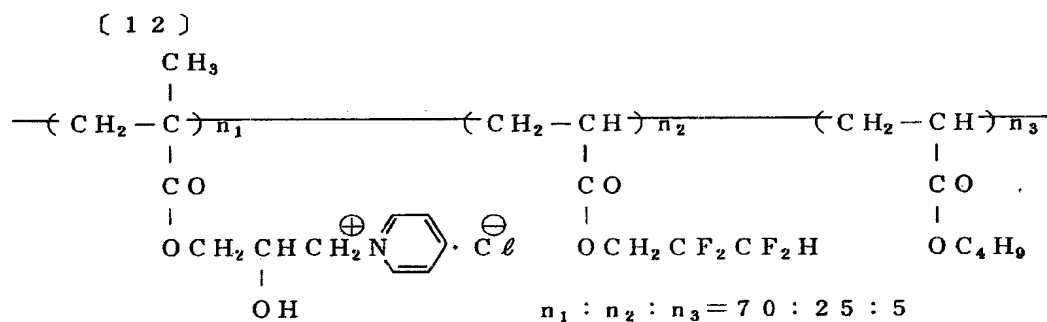
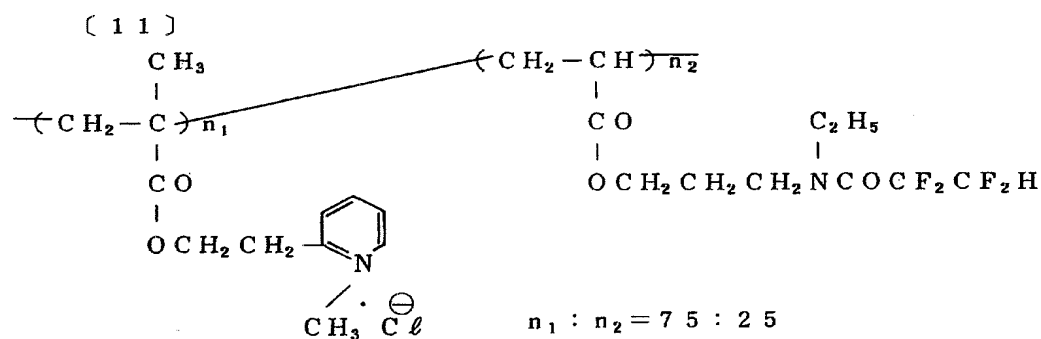
11

12



13

14



15

これらの本発明に使用される共重合体の合成法には、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の各種の重合反応や条件を任意に採用することができる。また、上記一般式〔I〕で示されるモノマーを4級塩にする前に予じめ一般式〔II〕で示されるモノマーと一般式〔I〕、〔II〕以外の共重合成分である他のモノマーとを共重合せしめ、この共重合体を得た後に一般式〔I〕で示されるモノマーの4級化反応を行つてもよい。

次に、その好ましい合成例を挙げると次の通りである。

#### 1. 例示共重合体〔4〕の合成例

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  7.0 g (0.65 モル) と  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2-(\text{CF}_2)_2\text{H}$  6.51 g (0.35 モル) と  $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル 0.5 g とをエタノール 350 ml に溶解し、窒素気流中 70℃ で 10 時間加熱撹拌した。放冷後この反応液を n-ヘキサン 3.5 l 中に注入して白色固形状の重合体 13.1 g を得た。得られた重合体 6.77 g をメタノール 200 ml に溶解し、ジメチル硫酸 4.16 g (0.33 モル) を加え、耐圧瓶中 70℃ で 20 時間反応させた。反応後この溶液をエーテル 3 l 中に注入して微黄色固形状の目的物 10.14 g を得た。目的物の 1% 水溶液の 30℃ における比粘度は 6.34 であつた。

#### 2. 例示共重合体〔10〕の合成例

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}^-$  23.7 g (0.1 モル) と  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$  28.6 g (0.1 モル) とをメタノール 250 ml に溶解し、 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル 0.5 g を加えて耐圧瓶中 70℃ で 24 時間反応させた。放冷後エーテル 3 l 中に注入して固形させた後減圧下で乾燥し、白色固形状の目的物 47.1 g を得た。目的物は水およびメタノールに可溶性であり、その 1% 水溶液の 30℃ における比粘度は 6.34 であつた。

#### 3. 例示共重合体〔14〕の合成例

$\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{F}$  20.8 g (0.1 モル) を、アニオン系活性剤ニユーレックス C-1 (日本油脂株式会社製) 3 g を水 30 ml に溶解した水溶液中に乳化分散した。この

16

溶液に  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  7.91 g (0.4 モル) を水 50 ml に溶解し

た水溶液を加え、さらに過硫酸アンモニウム 1 g を添加して窒素気流中 65℃ で 7 時間加熱撹拌した。得られた共重合エマルジョンをアセトンを用いて分離した後メタノールに再溶解し、エーテル 3 l 中に注入した。生成した白色沈澱物を減圧下で乾燥して目的物 9.38 g を得た。目的物の 1% 水溶液の 30℃ における比粘度は 9.45 であつた。

本発明に用いられる共重合体を写真材料の表面に被着せしめれば、本発明の目的である帯電防止によるスタチックマーク故障等の帯電故障を防ぐこと、写真特性になんらの悪影響を与えないこと、および高湿度下においても白化現象、他の面との接着あるいは転写現象を防止することが達成できる。

本発明において写真材料とは、写真感光材料に用いられる支持体、この支持体の下引加工を施したもの、支持体にバツキング層を塗設したもの、必要に応じて下引加工した支持体に 1 または 2 以上の写真感光材料、および支持体にハロゲン化銀乳剤層、下引層、中間層、フィルター層、ハレーション防止層、保護層、バツキング層等の写真感光材料構成層を塗設した完成製品としての写真感光材料、とくにハロゲン化銀写真感光材料等のすべてを指称する。従つて、本発明において本発明の共重合体を写真材料の表面に被着せしめるとは、上記語意としての写真材料の表面に本発明の共重合体を被着せしめることを言い、写真感光材料の支持体の表面に直接被着せしめる場合、および写真感光材料の上記構成層の 1 または 2 以上の層を介して間接的に支持体に被着せしめる場合を含む。

本発明に用いる共重合体を写真材料の表面に被着せしめるには、これらの共重合体を単独でもしくは 2 種以上を混合して適当な溶媒、例えば水あるいはメタノール、エタノール、等の有機溶媒またはこれらとアセトン、フェノール、レゾルシノール、モノクロル酢酸、モノクロルベンゼン等との混合溶媒に溶解して 0.01~10% 程度の溶液を調整し、この溶液を写真材料の表面に被着するのが最も簡便である。また、被着する手段としては通常の液体塗布方法が用いられ、例えば噴霧塗



17

布あるいはスーパーコートしたのち乾燥してもよい。そして塗布液の乾燥は常法に従つて行なえばよい。さらに、この共重合体の被着量は写真材料支持体の種類や用途によつて異なり特に制限はないが、一般に写真材料1平方メートル当り3～300mgを被着することによつて十分な帯電防止性能を付与することができる。そして、本発明に使用されるこれらの共重合体を写真材料の表面に被着せしめるには、上記のように該共重合体の溶液を用いるほかに該共重合体をポリビニルアルコール、ゼラチンなどの適当な結合剤中に溶解もしくは分散せしめ、これを塗布して設層することもできる。これらの化合物を含有する層中にはさらに必要に応じてカチオン性重合体、可塑剤、酸化防止剤、着色剤、マツト剤など、写真材料の使用目的に応じて必要とされる種々の添加薬品を含有させることができる。

例えば写真材料の支持体はその表面に感光層を接着するために下引層を設けることが一般に行なわれているが、本発明の共重合体を下引層の表面に被着せしめることにより目的とする写真材料、とくにハロゲン化銀写真感光材料の帯電を十分に防止することができる。このような下引層としては、例えばプラスチック基材の鹼化物の層、無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合物の層などが代表的な層である。また、完成品としての写真材料においては、前述の如く支持体の表面に感光層、保護層あるいはバツキング層などがその最外層に設けられており、これらの最外層に本発明の共重合体を被着せしめることによつて本発明の目的を達成することができる。バツキング層としては、例えばポリビニルアセタール類の層、塩化ビニリデンを含む共重合物の層、セルロースエステル類の層、またはこれらの混合物からなる層などが代表的な層であり、本発明に係る化合物をこれらの層中に含有させることもできる。

本発明においては、上記の如く写真材料の表面に本発明の共重合体を被着せしめることにより、すなわち写真材料支持体の表面に直接または写真感光材料構成層を介して間接的に本発明の共重合体を接着せしめることにより写真材料の帯電防止を行なうことができるが、該写真材料の使用目的に応じて本発明の共重合体を被着せしめた上に、さらに種々の層を設けることもできる。このよう

18

な層としては、例えば、滑り性層、二酸化珪素粒子などを含むマツト層、アニオン系素材または他のフッ素含有化合物を含む層などが挙げられる。

本発明の写真材料において支持体として用いることができるものは、例えば三酢酸セルロースフィルム、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリエチレンラミネート紙等の疎水性フィルムまたはシートのすべてである。

本発明を適用できる写真材料としては、支持体として疎水性フィルムまたはシートを用いた写真材料のすべてを含み、とくにハロゲン化銀写真感光材料について有効である。このハロゲン化銀写真感光材料としては、一般白黒用感光材料、特殊白黒用感光材料、カラー用感光材料、印刷用感光材料、X線用感光材料等種々のものの中間製品および完成品が挙げられる。

本発明を適用する写真材料、とくにハロゲン化銀写真感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤には臭化銀、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀の種々のハロゲン化銀粒子が親水性高分子バインダー中に分散されたもの等が用いられ、またバインダーとしては、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体、コロイド状アルブミン、寒天、アラビアゴム、アルギン酸、たとえばアセチル含量19～26%にまで加水分解されたセルロースアセテートの如きセルロース誘導体、アクリルアミド、イミド化ポリアクリルアミド、カゼイン、たとえばビニルアルコール、ビニルシアノアセテートコポリマーの如きウレタンカルボン酸基またはシアノアセチル基を含むビニルアルコールポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、加水分解ポリビニルアセテート、蛋白質または飽和アシル化蛋白質とビニル基を有するモノマーとの重合で得られるポリマー等を用いることができる。そしてハロゲン化銀乳剤は化学増感剤、たとえばアリルチオカルバミド、チオ尿素、アリルイソチオシアネート、チオ硫酸ナトリウム、シスチン等の硫黄増感剤、活性あるいは不活性のセレン増感剤、たとえばカリウムクロロオーレート、オーリツクトリクロライド、カリウムオーリツクチオシアネート、2-オーロチアベンゾチアゾールメチルクロライド等の金化合物、たとえばアンモニウムク

19

ロロパラデート、ナトリウムクロロパラダイト等のパラジウム化合物、たとえばカリウムクロロプラチネート等のプラチニウム化合物、およびルテニウム化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物等の貴金属増感剤またはこのような増感剤の組合せを用いて増感することができる。またこの乳剤は化学増感以外にも還元剤で還元増感することができトリアゾール類、イミダゾール類、アザインデン類、ベンゾチアゾリウム化合物、亜鉛化合物、カドミウム化合物、メルカプタン類またはこれらの混合物で安定化することができ、またチオエーテル型、第4級アンモニウム塩型またはポリアルキレンオキサイド型の増感化合物を含有せしめることができる。そしてまたこの乳剤は、たとえばグリセリン、1,5-ペンタンジオール等のヒドロキシアルカン、エチレンビスグリコール酸のエステル、ビスエトキシジエチレングリコールサクシネート、乳化重合によつて得られる水分散性の微粒子状高分子化合物等の湿潤剤、あるいは可塑剤、膜物性改良剤等を含有せしめることができ、さらにエチレンイミン系化合物、ビニルスルホン系化合物、ジオキサン誘導体、オキシポリサツカライド、ジカルボン酸クロライド、メタンスルホン酸のビスエステル等の硬膜剤、サホニン、スルホコハク酸塩等の塗布助剤、螢光増白剤、界面活性剤、アンチステイン剤等の種々の写真用添加剤を含有せしめることができる。さらにこの乳剤は、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素等を用いて光学増感されてもよい。また無色カプラー、カラードカプラー、現像抑制剤放出カプラー等の種々のカプラーを含有してもよい。ハロゲン化銀乳剤層以外の層中にも前記の如き種々の写真用添加剤を含有せしめることができ、そのバインダーとしても前記と同様のものを使用することができる。なお、本発明をハロゲン化銀写真感光材料に適用する場合には必要に応じて本発明の共重合体以外の帯電防止剤を組合せて使用することもできる。

本発明においては、本発明に係る共重合体を写真材料の表面に被着せしめることにより卓越した帯電防止効果を得ることができる。とくに写真材料がハロゲン化銀写真感光材料である場合には、本発明に係る共重合体をハロゲン化銀写真感光材料の最外層上に被着せしめることにより、または

20

本発明に係る共重合体をハロゲン化銀写真感光材料の構成層であるハロゲン化銀乳剤層、下引層、中間層、フィルター層、ハレーション防止層、保護層、裏引層等の少なくとも1つの層中に含有せしめることによつてハロゲン化銀写真感光材料の支持体に間接的に被着せしめることにより、スタチックマーク故障等の帯電故障のないハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。しかも本発明に係る共重合体の使用によつて、ハロゲン化銀写真感光材料の感光度、階調性、カブリ等の写真特性にはなんらの悪影響も及ぼさない。さらに高湿度の環境下においても白化現象を起こすことなく、且つ相接する他の面と接着したり転写したりする虞れがないすぐれたハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。なお、写真材料がハロゲン化銀写真感光材料である場合に限らず、他の前記した写真材料である場合にも同様である。

次に実施例によつて本発明を例証するが、本発明の実施態様はこれらにより限定されるものではない。

なお、実施例を挙げる前に実施例-1乃至5を行ない、実施例-1に使用するハロゲン化銀写真材料の支持体を作成し、それぞれについて表面比抵抗を測定した。

#### 25 実験例-1

三酢酸セルロースフィルム(I)の一方の面に、前記例示共重合体〔4〕4gをメタノール350mlに溶かし、アセトン650mlを加えて得た溶液(A)を25ml/m<sup>2</sup>(200mg/m<sup>2</sup>)の割合で塗布乾燥し、帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(II)を得た。フィルム(I)の表面比抵抗は25℃、50%RHにおいて10<sup>15</sup>Ω以上であつた。これに対しフィルム(II)の処理された面の表面比抵抗は同条件下で4×10<sup>9</sup>Ωであつた。

#### 35 実験例-2

二酢酸セルロース2gをアセトン600mlに溶かし、メタノール400mlを加え、これに粒径0.1~1ミクロンの二酸化珪素粒子1gを分散して得た液(B)を、20ml/m<sup>2</sup>の割合で三酢酸セルロースフィルム(I)の一方の面に塗布乾燥し、中間層を有する三酢酸セルロースフィルム(III)を得た。次いで前記例示共重合体〔10〕1gをメタノール700mlに溶かし、アセトン300mlを加えて得た溶液(C)を20ml/m<sup>2</sup>(200mg/m<sup>2</sup>)の

割合でフィルム(Ⅲ)の中間層の上に塗布乾燥して帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(Ⅳ)を得た。フィルム(Ⅳ)の処理された面の表面比抵抗は実験例-1と同条件で $2 \times 10^{10} \Omega$ であつた。これに対しフィルム(Ⅲ)の表面比抵抗は同条件下で $10^{15} \Omega$ 以上であつた。

#### 実験例-3

前記例示共重合体〔14〕0.5gとフェノール50gをメタノール900mlに溶かして得た溶液(D)を $15 \text{ ml/m}^2$  ( $8 \text{ mg/m}^2$ )の割合でポリエチレンテレフタレートフィルム(V)の一方の面に塗布乾燥し、帯電防止されたポリエチレンテレフタレートフィルム(VI)を得た。フィルム(VI)の処理された面の表面比抵抗は実験例-1と同条件下で $5 \times 10^{10} \Omega$ であつた。

#### 実験例-4

アセトン400mlとメタノール600mlの混合液に粒径 $0.1 \sim 1 \mu$ の二酸化珪素粒子0.1gを分散して得た液(E)を実験例-1における帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(Ⅱ)の処理された面の上に塗布乾燥して、表面を粗面化した密着性のない帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(VII)を得た。このフィルムの帯電防止性能はフィルム(Ⅱ)と同様であつた。

#### 実験例-5

実験例-2における溶液(C)にステアリル磷酸酸性エステルトリエチルアミン塩0.1gを加えて得た溶液(F)を実験例-2における溶液(C)の代りに中間層を有する三酢酸セルロースフィルム(Ⅲ)の中間層の上に塗布乾燥して滑り性の適当な帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(VIII)を得た。このフィルムの帯電防止性能はフィルム(Ⅳ)と同様であつた。

以下、本発明の実施例について述べる。

#### 〔実施例-1〕

実験例-1乃至実験例-3において、前記フィルム(Ⅱ)の例示共重合体〔4〕、フィルム(Ⅳ)の例示共重合体〔10〕およびフィルム(VI)の例示共重合体〔14〕の各共重合体をそれぞれに対応する第4級窒素を有するホモポリマーで置きかえて、それぞれ帯電防止された比較フィルム(Ⅸ)、(Ⅹ)および(Ⅺ)を得た。各フィルムの処理された面の表面比抵抗は実験例-1と同条件下でそれぞれ $2 \times 10^9 \Omega$ 、 $8 \times 10^9 \Omega$ および $3 \times 10^{10} \Omega$ であつた。

次に実験例-1乃至実験例-5で得た各フィルムおよび上記フィルムを支持体とするハロゲン化銀写真感光材料を作成した。

すなわち、帯電防止されたフィルム(Ⅱ)、(Ⅳ)、(Ⅵ)、(Ⅶ)、(Ⅸ)、(Ⅹ)および(Ⅺ)の帯電防止処理を行なわない面、帯電防止を行なわないフィルム(Ⅰ)および(V)の一方の面、ならびにフィルム(Ⅲ)の中間層を有しない面にそれぞれ常法に従つて下引処理を施したのち高感度のハロゲン化銀写真乳剤を塗布し乾燥して写真感光材料の試料を製造した。

これらの写真感光材料試料を $25^\circ\text{C}$ 、50%RHで24時間調湿し、同一空調条件下で未露光のまま塩化ビニル製丸棒で摩擦後通常の現像処理を行ないスタチツクマークの発生状況を観察した。

一方、上記ハロゲン化銀写真感光材料試料の各各について $25^\circ\text{C}$ 、20%RHの低湿度雰囲気中でスチールカメラによる高速度撮影を行ない、同様にスタチツクマークの発生状況を調べた。さらにこれら各試料について白化テストおよび耐接着性テストを行なつた。その結果を下記第1表に示す。

第 1 表

ハロゲン化銀写真感光材料		スタチツクマーク		注1	注2
フィルム	帯電防止剤	丸棒摩擦	カメラによる高速度撮影	白化	耐接着性
Ⅱ	例示共重合体〔4〕	発生せず	発生せず	無	2
Ⅸ	例示共重合体〔4〕に対応する第4級窒素を有するホモポリマー	発生	多発	有	5
Ⅳ	例示共重合体〔10〕	発生せず	発生せず	無	1

23

24

ハロゲン化銀写真感光材料		スタチツクマーク		注1	注2
フィルム	帯電防止剤	丸棒摩擦	カメラによる高速度撮影	白化	耐接着性
X	例示共重合体〔10〕に対応する第4級窒素有するホモポリマー	発生	発生	有	4
VI	例示共重合体〔14〕	発生せず	発生せず	無	1
XI	例示共重合体〔14〕に対応する第4級窒素有するホモポリマー	多発	多発	有	4
VII	例示共重合体〔4〕	発生せず	発生せず	無	1
VIII	例示共重合体〔10〕	発生せず	発生せず	無	1
I	なし	多発	多発	—	—
III	なし	多発	多発	—	—
V	なし	多発	多発	—	—

注1 白化テスト：各試料を80%RHの雰囲気下で24時間放置して白化の有無を調べた。

注2 耐接着性テスト：各試料を80%RHの雰囲気下で24時間調湿したのち、乳剤塗設面とその背面とを相接せしめ、50℃で4時間加熱後、接合面を剥離して接着の程度を調べた。そしてランク1は接着無し、ランク2は接着が極めて弱い、ランク3は接着が弱い、ランク4は接着がやや強い、ランク5は接着が強いものを示す。

第1表から明らかな如く、本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料〔フィルム(II)、(IV)、(VI)、(VII)および(VIII)〕は、優れた帯電防止性能を有すると共に高温湿度雰囲気中に放置しても白化現象は認められず、且つ乳剤面等との耐接着性が著しく良好であることがわかる。なお、各試料の写真特性について調べたが、いずれも同一の写真特性であり本発明の共重合体が写真特性に及ぼす悪影響は見られなかった。

#### 〔実施例-2〕

沃化銀15モル%を含む沃臭化銀ゼラチン高感度乳剤に対して第2熟成時に金増感および硫黄増感を行なった後安定剤としてアザインデン、硬膜剤としてムコハロゲン酸、塗布助剤としてサポンを加え、下引処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム上に乾燥膜厚が7ミクロンになるように塗布し乾燥した。

次いで硬膜剤と塗布助剤を加えた下記の如き組成の2%ゼラチン水溶液を調整し、

#### 〔ゼラチン水溶液組成〕

ゼラチン	20g
水	500ml
20%サポニン	1ml
2%ムコ塩素酸	5ml
水で1ℓに定容する。	

これを5分割してその4者に帯電防止剤としてそれぞれ前記例示共重合体〔2〕および〔6〕を溶液1ℓ当りそれぞれ単独で2gおよび3gとなるように添加した後、5者をそれぞれ前記沃臭化銀乳剤層上に乾燥膜厚1.5ミクロンになるよう保護層として塗布し乾燥して試料とした。

これらの試料を25℃、相対湿度(RH)20%で10時間調湿し、同一空調条件下で暗室において未露光試料をゴムローラーおよびナイロンローラーで摩擦した後、通常の現像処理を行なってスタチツクマークの発生状況を観察した。また、実施例-1と同様の条件で耐接着性テストを行った。

25

その結果、帯電防止剤を保護層に添加しない試料にはスタチツクマークの発生が極めて顕著に認められたが、帯電防止剤を保護層に添加した4種の試料にはいずれもスタチツクマークの発生が認められなかつた。また、本発明に係る試料について耐接着性テストもランク1であつた。

## 〔実施例-3〕

乳剤1kg当り32gのゼラチンと96gの沃塩臭化銀(3モル%の沃化銀および80モル%の塩化銀を含む)とを含有する沃塩臭化銀ゼラチン乳剤に対して第2熟成時に金増感および硫黄増感を行なつた後、これを5分割してその4者に帯電防止剤としてそれぞれ前記例示共重合体〔1〕,〔3〕,〔5〕および〔14〕を乳剤中のゼラチン100g当りそれぞれ30gとなるように添加した後、実施例-2と同様の安定剤、硬膜剤および塗布助剤をそれぞれ所定量添加し、5者をそれぞれ下引処理を施したセルローストリアセートフィルム上に乾燥膜厚が6ミクロンになるように塗布し乾燥した。

これらの試料を25℃, 50%RHで2時間調湿し、同一空調条件下で表面比抵抗を測定したところ、下記第2表の結果が得られた。

第 2 表

帯電防止剤	表面比抵抗(Ω)
例示共重合体〔1〕	$1.5 \times 10^{10}$
例示共重合体〔3〕	$1.0 \times 10^{10}$
例示共重合体〔5〕	$2.0 \times 10^{10}$
例示共重合体〔14〕	$7.0 \times 10^9$
なし	$1 \times 10^{12}$ 以上

別にこれらの試料を実施例-2と同様な方法で処理してスタチツクマークの発生状況を観察したところ、乳剤層に帯電防止剤を添加しない試料にはスタチツクマークの発生が極めて顕著に認められたが、乳剤層に帯電防止剤として前記共重合体を添加した4種の試料にはいずれもスタチツクマークの発生が認められなかつた。また耐接着性テストについても実施例-1と同様に行ない、本発明に係る4種の試料についてはランク1または2であることを確認した。一方、これらの試料にJIB法に基づく露光を行い、現像処理して感度

26

およびカブリの測定を行つたところ、5者には全く同一の写真特性が得られ、帯電防止剤として前記共重合体の添加による悪影響は認められなかつた。

## 〔実施例-4〕

沃化銀2モル%を含む沃臭化銀ゼラチン高感度乳剤に対して第2熟成時に金増感および硫黄増感を行なつた後、安定剤、増感剤、硬膜剤、塗布助剤を加え、下引処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム上に乾燥膜厚が7ミクロンになるように塗布し乾燥した。次いで硬膜剤と塗布助剤を加えた3%ゼラチン水溶液をこの上に保護層として塗布し乾燥した。このようにして得た感光フィルムを6分割しその5者に保護層上に帯電防止剤としての前記例示共重合体〔7〕,〔8〕,〔9〕,〔11〕および〔15〕をそれぞれメタノールに溶解した溶液を塗布し乾燥して感光フィルム1平方メートル当り、それぞれの化合物単独で0.1gとなるように被着せしめ試料とした。

これらの試料を実施例-2と同様な方法で処理してスタチツクマークの発生状況を観察した。その結果、保護層上に帯電防止剤を付着せしめない試料にはスタチツクマークの発生が極めて顕著に認められたが、保護層上に帯電防止剤として前記共重合体を付着せしめた5種の試料にはいずれもスタチツクマークの発生が認められなかつた。また耐接着性テストについても実施例-3と同様の結果を得た。

一方これらの試料にJIS法に基づく露光を行ない、現像処理して感度およびカブリの測定を行なつたところ、6者には全く同一の写真特性が得られ、帯電防止剤として前記化合物の添加による悪影響は認められなかつた。

## 〔実施例-5〕

乳剤1kg当り35gのゼラチンと100gの沃臭化銀(3モル%の沃化銀を含む)とを含有する沃臭化銀ゼラチン高感度X線用乳剤に対して第2熟成時に金増感および硫黄増感を行なつた後、安定剤、増感剤、硬膜剤、塗布助剤を加え、これを3分割してその2者に帯電防止剤としてそれぞれ前記例示化合物〔1〕および〔12〕を上記の乳剤1ℓ当りそれぞれ単独で5g添加した。

その後3者をそれぞれ下引処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上に乾燥膜厚が8ミク

27

ロンになるように塗布し、その乳剤膜が未乾燥の状態を保っている間に、その上にそれぞれ硬膜剤と塗布助剤の所定量を加えた 2 %ゼラチン水溶液を塗布し乾燥した。

次いで、3 者の背面にも前記と同様の操作によつて前記と対象的に同一の乳剤層および保護層をそれぞれ塗設して試料とした。

得られた各試料について、実施例-1 と同様に

28

丸棒摩擦およびスチールカメラによる高速度撮影を行ないスタチックマークの発生状況を調べたが、本発明に係る試料はいずれも発生は認められず、帯電防止剤を添加しない試料についてはスタチックマークが多発した。また各試料についての耐接着性テストを実施例-1 と同様に行つたが、本発明に係る試料はいずれも耐接着性はランク 1 乃至 2 であり、他の試料についてはランク 4 であつた。